doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.202603250004
引用格式:张宇鑫,雷现军,刘红武.旋转提拉法提纯铟过程中的杂质迁移规律[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2026,51(3):22-30.
Citation:ZHANG Yuxin, LEI Xianjun, LIU Hongwu. Migration Behavior of Impurities during Indium Purification by Czochralski Method[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science),2026,51(3):22-30.

旋转提拉法提纯铟过程中的杂质迁移规律

张宇鑫[1,2],雷现军[1,2*],刘红武[1,2]
(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室,云南 昆明 650093)

摘要:为揭示旋转提拉法提纯铟过程中杂质的迁移规律,以 Fe、Cu、Zn、Sn 为典型杂质,系统研究了拉速与转速对其有效分配系数 K_{eff} 的影响.基于 B-P-S 模型计算了不同拉速(15~100 mm/h)和转速(1~10 r/min)下的 K_{eff},并采用自主研制的真空旋转结晶炉开展单一变量提纯实验,通过 GD-MS 和 SEM-EDS 分别测定晶体中的杂质含量及观察微观形貌.理论计算表明,转速从 1 r/min 增至 10 r/min 时,Fe、Cu、Zn、Sn 的 K_{eff} 分别从 0.338、0.315、0.844、0.893 降至 0.121、0.128、0.584、0.830;拉速从 15 mm/h 增至 100 mm/h 时,四种杂质的 K_{eff} 均增大,且低 K_0 杂质对拉速更敏感.实验结果与理论趋势一致:拉速升高使 Fe、Cu、Zn 含量显著增加,Sn 含量略有下降.SEM-EDS 显示晶体尾部呈"中心—边缘"分区结构,中心为高纯铟(In>99.99%),边缘富集 Fe、Cu、Zn、Sn;转速提高使富集区宽度减小约 50%,证实了转速对溶质边界层厚度的调控作用.综上,本文验证了 B-P-S 模型在铟提纯中的适用性,揭示了旋转强迫对流对杂质分凝的关键调控机制.工艺优化建议:对 Fe、Cu 等低 K_0 杂质,宜采用低拉速(≤30 mm/h)配合高转速(≥10 r/min);对 Sn 等高 K_0 杂质,需结合其他提纯手段.

关键词:旋转提拉法;高纯铟;晶体生长;界面动力学
中图分类号:TF843　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1007-855X(2026)03-0022-09

Migration Behavior of Impurities during Indium Purification by Czochralski Method

ZHANG Yuxin[1,2], LEI Xianjun[1,2*], LIU Hongwu[1,2]
(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: To reveal the migration rules of impurities during the purification of indium by the Czochralski method, this study systematically investigated the effects of pulling rate and rotation rate on the effective distribution coefficients (K_{eff}) of typical impurities including Fe, Cu, Zn, and Sn. The K_{eff} values at different pulling rates (15-100 mm/h) and rotation rates (1-10 r/min) were calculated based on the B-P-S model. Furthermore, single-variable purification experiments were carried out using an independently developed vacuum rotary crys-

收稿日期:2026-03-25. **基金项目**:国家自然科学基金地区科学项目(202202AB080018).
作者简介:张宇鑫(2001-),男,硕士研究生.主要研究方向:高纯金属提纯. **E-mail**:1803295152@qq.com
通信作者:雷现军(1989-),男,博士,讲师.主要研究方向:定向凝固与新材料制备(钛铝单晶制备,铟、硒、铝等单晶制备,高熵合金定向凝固)等. **E-mail**:lxj2018hit@163.com

tallization furnace. The impurity contents in the crystals were determined by GD – MS, and the micro – morphologies were observed by SEM – EDS. Theoretical calculations showed that as the rotation rate increased from 1 r/min to 10 r/min, the K_{eff} of Fe, Cu, Zn, and Sn decreased from 0.338, 0.315, 0.844, and 0.893 to 0.121, 0.128, 0.584, and 0.830, respectively. When the pulling rate increased from 15 mm/h to 100 mm/h, the K_{eff} of all four impurities increased, and the lower – K_{eff} impurities were more sensitive to the pulling rate. The experimental results were highly consistent with the theoretical trends: a higher pulling rate significantly increased the contents of Fe, Cu, and Zn, while the Sn content slightly decreased. SEM – EDS results showed a "center – edge" zonal structure at the crystal tail, where the center was high – purity indium (In > 99.99%), and the edge was enriched with Fe, Cu, Zn, and Sn. Increasing the rotation rate reduced the width of the enrichment zone by about 50%, confirming the key regulatory role of rotational forced convection on the solute boundary layer thickness. In summary, this study validated the applicability of the B – P – S model in indium purification and revealed the critical mechanism of the effect of rotational forced convection on impurity segregation. Process optimization suggestions: for low – K_0 impurities such as Fe and Cu, low pulling rates (≤30 mm/h) combined with high rotation rates (≥10 r/min) are recommended; for high – K_0 impurities such as Sn, additional purification methods should be combined.

Keywords: Czochralski method; high – purity indium; crystal growth; interface dynamics

0 引 言

铟是重要的稀散金属,因其优异的物理化学性能,被广泛应用于半导体、液晶显示、光伏电池及高端合金等领域[1]. 随着新能源和电子信息产业的快速发展,对高纯铟(纯度≥99.999%)的需求日益增长,高纯铟的制备已成为产业链中的关键环节[2].

旋转提拉法(Czochralski 法)是制备高纯铟单晶的常用方法之一,其原理是将原料在坩埚中熔化,以籽晶引晶并缓慢提拉,使熔体在固液界面处定向凝固,从而实现杂质的分离与去除[3-5]. 该方法具有晶体尺寸大、生长速度快、杂质去除效率高等优点. 在晶体生长过程中,杂质在固液界面的迁移行为直接决定晶体的纯度. 该行为主要由杂质在铟中的有效分配系数 K_{eff} 决定. 当 $K_{eff}<1$ 时,杂质倾向于富集于液相,从而被排除在晶体之外;当 $K_{eff}>1$ 时,杂质易于进入晶体,影响提纯效果[6-7].

已有学者对单一杂质在铟中的分配系数进行了实验测定. 王树楷[1]测定了 Fe、Cu、Pb 等杂质在铟中的平衡分配系数,发现多数杂质的 K_0 小于 1,表明铟具有良好的提纯潜力. 周智华等[8]研究了区域熔炼法提纯铟过程中杂质的分布规律,发现 Sn、Pb 等杂质的去除效率受熔区宽度和熔炼次数的影响显著. Cao 等[9]系统综述了区域熔炼法制备高纯金属的研究进展,指出该方法对分配系数偏离 1 较大的杂质具有优异的提纯效果,但对接近 1 的杂质仍需联合其他工艺. 近年来,联合提纯工艺成为高纯铟制备的研究热点. 田庆华等[10]采用真空蒸馏 – 区域熔炼联合法制备出 7N 级高纯铟;高远等[11]通过真空蒸馏与区熔结合将 4N5 铟提纯至 6N;Chen 等[12]系统研究了真空蒸馏过程中 Tl、Sn 等杂质的迁移分布规律;Xu 等[13]则通过化学净化法(萃取、离子交换)有效去除了 Cd、Pb、Sn 等杂质,为铟的深度提纯提供了化学途径. 然而,现有研究多集中于单一提纯方法或单一杂质元素,缺乏系统性的理论计算与实验对照研究,特别是多杂质元素在不同工艺条件(拉速、转速)下的对比分析尚不充分.

Burton – Prim – Slichter(B – P – S)模型将有效分配系数与拉速、扩散系数及溶质边界层厚度关联,为预测晶体生长过程中的杂质迁移行为提供了理论依据[14-15]. 近年来,研究者从多个方面对该模型进行了修正. 例如,Ostrogorsky[16]考虑了自然对流与强制对流的耦合效应,提出了混合对流条件下的有效分配系数表达式;Wang 等[17]在镧的 CZ 提纯中验证了该修正模型的适用性;Gao 等[18]通过数值模拟揭示了工业级硅 CZ 生长中溶质边界层的非稳态特性. 与此同时,众多学者将 B – P – S 模型及其修正形式应用于不同金属体系的提纯研究:Duan 等[19]在真空区熔制备高纯铝中分析了杂质的轴向分布规律;Yang 等[20]通过氢等离子体区熔研究了金属 Y 中杂质的迁移机理;Bu 等[14]利用旋转结晶法成功制备 6 N 高纯硒,并优化

了杂质的分离行为;Fang 等[21]针对铟的区熔精炼,探讨了杂质的迁移行为;Liu 等[22]在旋转结晶提纯铝过程中研究了 Si 和 Fe 杂质的去除规律. 这些研究为金属体系(包括铟)的杂质迁移预测提供了更精确的理论依据. 该模型已成功应用于硅、锗等半导体材料的提纯研究中,近年来在金属提纯领域也展现出极大的应用潜力[23-24].

本文以 Fe、Cu、Zn、Sn 为典型杂质元素,基于 B-P-S 模型计算不同转速与拉速下的有效分配系数 K_{eff},并通过 GD-MS 和 SEM-EDS 实验验证理论预测,揭示杂质在旋转提拉法提纯铟过程中的迁移规律,为工艺优化提供定量依据.

1 理论模型

1.1 B-P-S 有效分配系数模型

在旋转提拉法晶体生长过程中,溶质在固液界面的有效分配系数 K_{eff} 与平衡分配系数 K_0 的关系可由 Burton-Prim-Slichter 模型[14-15]描述:

$$K_{eff}=\frac{K_0}{K_0+(1-K_0)\exp\left(-\frac{v\delta}{D}\right)} \tag{1}$$

式中:v 为拉速,m/s;D 为杂质在熔体中的扩散系数,m^2/s;δ 为溶质边界层厚度,m. 该公式的物理意义在于:当拉速较慢或扩散系数较大时,指数项 $\exp(-v\delta/D)$ 趋近于 1,$K_{eff}\to K_0$,杂质接近平衡分配;当拉速较快时,指数项减小,K_{eff} 增大,杂质更易被截留在晶体中.

1.2 边界层厚度模型

在旋转体系中,边界层厚度 δ 与角速度 ω 的关系采用经验公式[22]:

$$\delta=1.61D^{1/3}\eta^{1/6}\omega^{-1/2} \tag{2}$$

式中:η 为铟熔体运动黏度,1.9×10^{-7} m^2/s;ω 为实际角速度,rad/s. 本实验中籽晶杆与坩埚反向旋转,形成相对运动,实际角速度 $\omega=2\times n\times\pi/30$,$n$ 为转速. 反向旋转的叠加效应使熔体剪切增强,边界层厚度减小,有利于杂质向熔体扩散. 该经验公式在层流边界层条件下适用,为边界层厚度的准确预测提供了理论依据.

1.3 计算参数与条件

计算所用参数如表 1 所示. 拉速固定为 $v=30$ mm/h(8.33×10^{-6} m/s),转速 $n=1\sim10$ r/min. 扩散系数 D 采用斯托克斯-爱因斯坦方程估算,K_0 来源于文献[1].

2 实验方法

表 1 计算用杂质参数

Tab. 1 Parameters of impurities used in calculation

杂质元素	平衡分配系数 K_0	扩散系数 D/($m^2\cdot s^{-1}$)
Fe	0.07	1.25×10^{-9}
Cu	0.08	1.54×10^{-9}
Zn	0.43	1.20×10^{-9}
Sn	0.80	5.30×10^{-9}

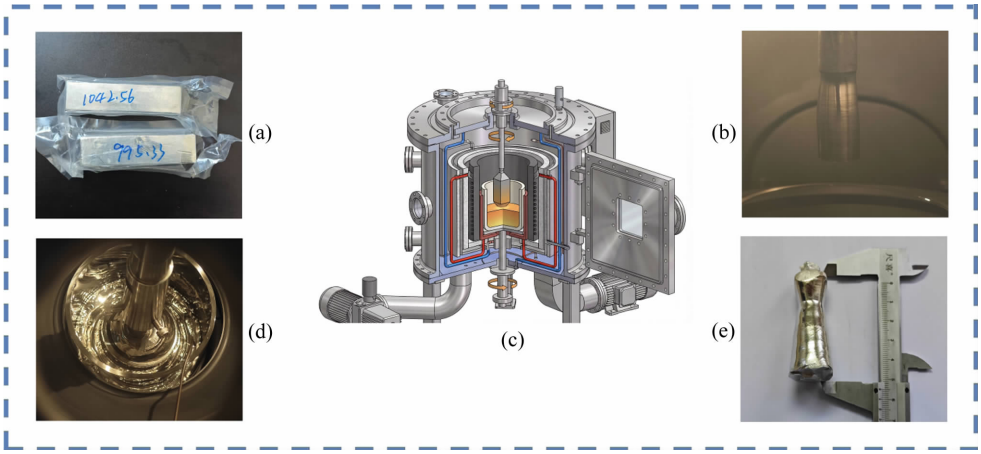
2.1 实验设备

实验在自主研制的真空旋转结晶炉中进行. 该设备由真空系统(机械泵+扩散泵,极限真空度 1×10^{-3} Pa)、炉体、石墨发热体、高纯石英坩埚(内径 111 mm)、籽晶杆旋转机构、坩埚旋转机构及温控系统组成(图 1). 籽晶杆与坩埚可独立旋转,转速范围 0~20 r/min,控温精度 ±1 ℃.

原料为云南文山锡铟提供的 4N5 级铟块(纯度 99.995%). 籽晶为自主制备的高纯铟(纯度≥99.999%),制备方法:在高纯操作箱中将 4N5 铟切割、熔铸成直径 10 mm、长度 80 mm 的籽晶棒,使用前经无水乙醇超声清洗 10 min,5% 硝酸酒精腐蚀 30 s,去离子水冲洗后吹干备用.

2.2 实验条件

生长条件:熔料温度 200 ℃,保温 30 min 后降温至 156 ℃ 引晶,等径生长温度 155 ℃. 坩埚与籽晶反



(a)实验原料;(b)拉制成品;(c)实验设备示意图;(d)铟熔体;(e)取样分析

图 1　旋转提拉法制备高纯铟工艺图

Fig. 1　Flowchart of the process for preparing high – purity indium by the Czochralski method

向旋转,转速均为 5 r/min. 第一组实验中,拉速为单一变量,分别设为 15、25、30、45、55 mm/h. 第二组实验中,转速为单一变量,分别设为 1、3、5、7、10 r/min,每组条件重复 3 次,沿晶棒轴向从头至尾等间距取样,取样间距为 10 mm,取样位置包括头部、中部和尾部,具体如图 2 所示,计算平均值和标准偏差. 所有数据以平均值 ± 标准偏差表示,相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)均小于 10%,重复性良好.

晶体生长流程:装料→抽真空至 1×10^{-3} Pa→升温熔料→扒渣→降温稳定→引晶→缩颈→扩肩→等径生长→拉断→炉冷至室温后取样.

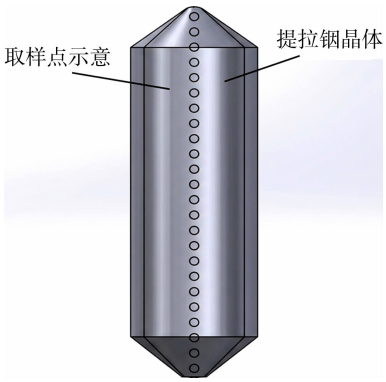


图 2　晶体取样位置示意图

Fig. 2　Crystal sampling position diagram

2.3 分析与表征

辉光放电质谱(GD – MS):测定晶体头部、中部、尾部的 Fe、Cu、Zn、Sn 含量. 测试条件:放电电流 50 mA,放电电压 1.0 kV,离子源温度 250 ℃. 每个样品测试 3 次后取平均值.

扫描电子显微镜 – 能谱分析(SEM – EDS):使用扫描电镜(钨灯丝,加速电压 20 kV),观察晶体尾部断面形貌并进行微区成分分析. 样品经 5% 硝酸酒精腐蚀 5 s,无水乙醇洗涤,吹干后置于样品台测试.

3 结果与讨论

3.1 理论预测:转速与拉速对 K_{eff} 的影响

基于 B – P – S 模型计算了 Fe、Cu、Zn、Sn 四种杂质在不同转速下的有效分配系数 K_{eff}. 结果如表 2 所示.

由表 2 可以看出,随着转速从 1 r/min 增至 10 r/min,K_{eff} 呈现明显的下降趋势. 具体数值:Fe 的 K_{eff} 从 0.338 降至 0.121,降幅达 64.2%;Cu 从 0.315 降至 0.128,降幅 59.4%;Zn 从 0.844 降至 0.584,降幅 30.8%;Sn 从 0.893 降至 0.830,降幅仅为 7.1%. 图 3 展示了 4 种杂质在不同转速下的有效分配系数变化趋势.

表 2　杂质元素在不同转速下的 K_{eff} 计算值

Tab. 2　Calculated K_{eff} values of impurity elements at different rotation speeds

转速/(r · min^{-1})	K_{eff}			
	Fe	Cu	Zn	Sn
1	0.338	0.315	0.844	0.893
3	0.185	0.185	0.701	0.857
7	0.134	0.140	0.613	0.836
10	0.121	0.128	0.584	0.830

这一差异可归因于各杂质的 K_0 和 D 不同. 由公式(1)和(2)可知,转速升高使边界层厚度减小($\delta \propto \omega^{-1/2}$),导致 $v\delta/D$ 值降低,指数项 $\exp(-v\delta/D)$增大,从而使 K_{eff} 下降. 当 $K_0 \ll 1$ 时,$K_{eff} \approx \exp(v\delta/D)$,对 δ 变化敏感,因此 Fe、Cu 的变化幅度较大;当 $K_0 \to 1$ 时,$K_{eff} \to 1$,受转速影响减弱,故 Sn 的变化幅度较小.

为进一步验证模型,计算了不同拉速下 Fe、Cu、Zn、Sn 的 K_{eff},结果如表 3 所示.

拉速从 15 mm/h 增至 100 mm/h 时,Fe 的 K_{eff} 从 0.146 增至 0.658,Cu 从 0.115 增至 0.461,Zn (K_0 = 0.43)从 0.548 增至 0.927,Sn(K_0 = 0.80)从 0.817 增至 0.887. 图 4 展示了四种杂质在不同拉速下的有效分配系数变化趋势.

分析表明,拉速对 K_{eff} 的影响规律与转速相反:拉速增大,$v\delta/D$ 增大,指数项减小,K_{eff} 增大. 当拉速较低(<30 mm/h)时,K_{eff} 接近 K_0,杂质充分分凝,提纯效果好;当拉速较高(>50 mm/h)时,K_{eff} 快速增大,杂质易被截留,提纯效果下降. 这一规律与文献[19-20]中关于 CZ 法杂质迁移的研究结果一致.

3.2 实验验证:GD-MS 杂质含量分析

不同拉速条件下的旋转提拉实验的结果如表 4 所示. 其中"<0.001 0 μg/g"表示低于仪器检出限.

随拉速从 15 mm/h 增至 55 mm/h:Fe 含量从 0.039 5 μg/g 升至 0.477 6 μg/g,增加约 11 倍;Cu 含量从<0.001 0 μg/g 升至 0.068 3 μg/g;Zn 含量从<0.001 0μg/g 升至 0.034 4 μg/g;Sn 含量从 0.860 1 μg/g降至 0.606 3 μg/g,降幅约 29.5%. 图 5 为不同拉速下晶体中 Fe、Cu、Zn、Sn 的含量变化趋势.

根据有效分配系数定义 $K_{eff} = C_s/C_l$,其中 C_s 为实验样品中的杂质浓度(即晶体中的固相浓度),C_l 为杂质元素在铟熔体中的液相浓度,在液相浓度 C_l 基本不变的条件下,C_s 的升高意味着 K_{eff} 增大. 图 5 中 Fe、Cu、Zn 含量随拉速升高而显著增加,与理论预测的 K_{eff} 增大趋势一致. 值得注意的是,Sn 含量随拉速升高略有下降,但降幅仅约 29.5%. 考虑到 Sn 的平衡分配系数接近 1(K_0 = 0.80),拉速对 K_{eff} 的影响本就有限(理论值仅从 0.817 增至 0.887),此外,在实验温度(156 ~ 200 ℃)及真空度(1×10^{-3} Pa)下,Sn 的饱和蒸气压极低(约 10^{-12} Pa),挥发可忽略不计. 故 Sn 的行为主要受分凝控制,旋转提拉法对 $K_0 \approx 1$ 的杂质去除能力有限.

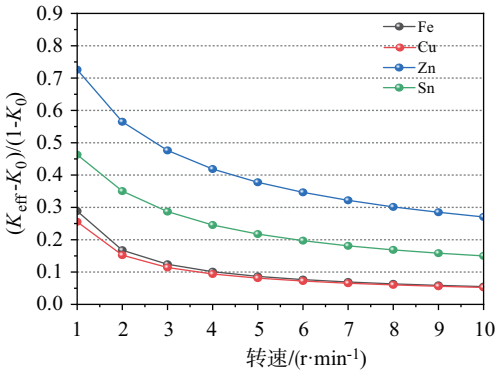


图 3 不同转速下的理论 K_{eff} 组合图

Fig. 3 Theoretical K_{eff} combination diagram at different rotational speeds

表 3 杂质元素在不同拉速下的 K_{eff} 计算值

Tab. 3 CalculatedKeff values of impurity elements at different pulling rates

拉速/(mm·h^{-1})	K_{eff}			
	Fe	Cu	Zn	Sn
15	0.146	0.115	0.548	0.817
50	0.315	0.226	0.770	0.851
70	0.483	0.333	0.842	0.867
100	0.658	0.461	0.927	0.887

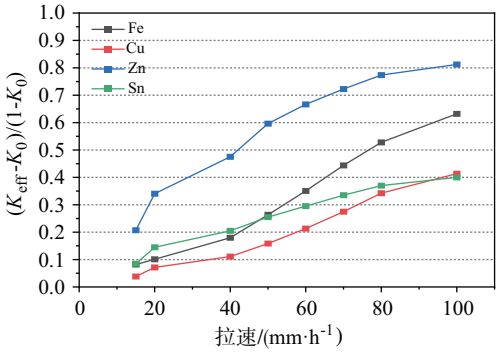


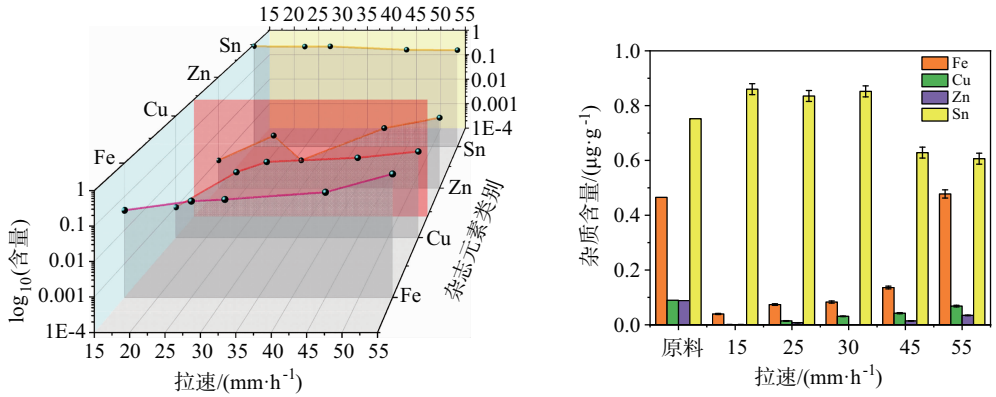
图 4 不同拉速下的理论 K_{eff} 组合图

Fig. 4 Theoretical K_{eff} combination diagram at different casting speeds

表 4 不同拉速实验下样品中 Fe、Cu、Zn、Sn 含量及原料初始含量

Tab. 4 Contents of Fe,Cu,Zn,Sn in crystals at different pulling rates and the initial contents in raw material

拉速/(mm·h^{-1})	杂质元素含量/(μg·g^{-1})			
	Fe	Cu	Zn	Sn
原料	0.465 3	0.089 7	0.088 4	0.752 4
15	0.039 5	<0.001 0	<0.001 0	0.860 1
25	0.074 0	0.014 3	0.007 8	0.835 2
30	0.083 2	0.031 0	<0.001 0	0.852 1
45	0.136 2	0.042 4	0.014 5	0.628 5
55	0.477 6	0.068 3	0.034 4	0.606 3



(a)杂质元素含量随拉速变化的瀑布图　　(b)杂质元素含量随拉速变化的柱状图

图 5　不同拉速下晶体中杂质含量(GD－MS)

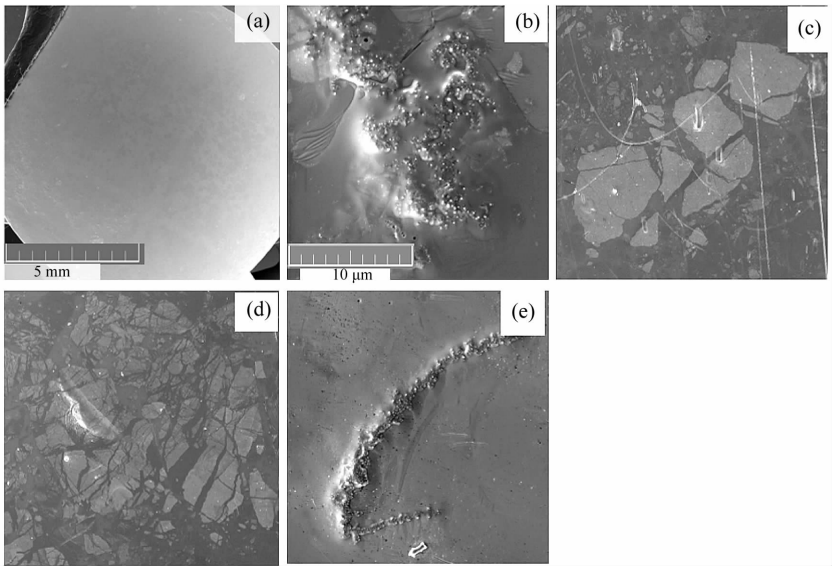
Fig. 5　Impurity content in crystals at different pulling speed(GD－MS)

将实验测得的 K_{eff}(由 C_s/C_l 计算)与理论预测值对比,发现实验值普遍偏高,尤其在拉速较高时偏差更大. 这一偏差源于实际生长过程中无法完全满足理想模型的假设条件:熔体存在自然对流、温度场分布不均匀、固液界面非理想平界面等. 但实验值与理论值的变化趋势一致,表明 B－P－S 模型能够有效描述杂质在铟提纯过程中的迁移行为.

3.3 微观形貌与杂质偏聚:SEM－EDS 分析

图 6 为拉速 55 mm/h 下晶体尾端断面的 SEM 图像及 EDS 面扫结果. 试样呈现明显的“中心—边缘”分区结构:通过对图 6(a)中 SEM 图像的比例尺测量,晶体尾部断面半径约为 5.0 mm,中心高纯区半径约为 4.75 mm ,边缘杂质富集带从距中心轴线 4.75 mm 处起始,向外延伸至边缘,宽度约 250 μm.

中心区域(图 6(c)和图 6(d)):晶粒完整、表面平整、衬度均匀,EDS 显示 In 原子比 >99.99% ,未检出显著杂质元素,为高纯基体. 边缘区域(图 6(b)和图 6(e)):呈现枝晶状、颗粒状组织,表面粗糙,可见微裂纹,EDS 检出 Fe、Cu、Zn、Sn 等杂质富集,局部杂质原子比可达 5%～10%.



(a)总体形貌(200×);(b)、(e)边缘杂质偏聚区(2 000×);(c)、(d)中心高纯区(2 000×)

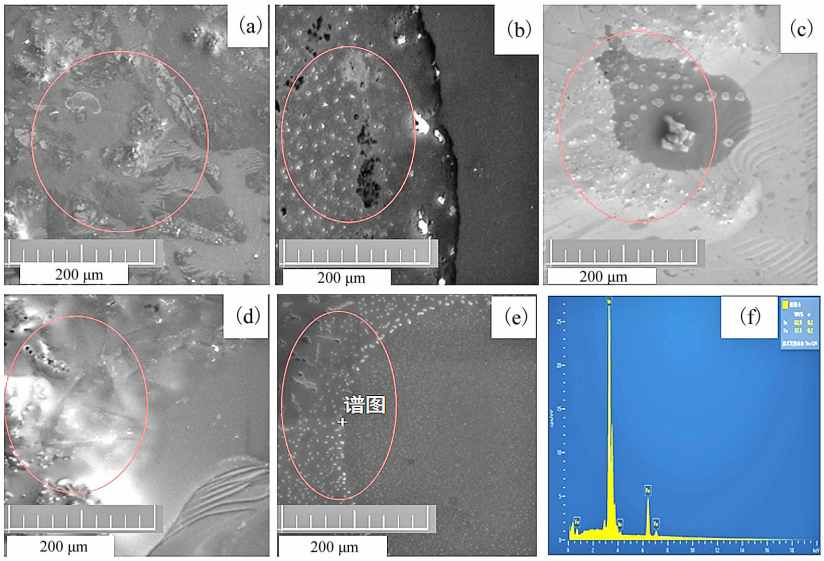
图 6　拉速 55 mm/h 样品尾端 SEM 图像

Fig. 6　SEM image of the tail end of the sample with a pulling speed of 55 mm/h

出现上述结构的形成机制是因为,在晶体生长过程中,分凝系数小于 1 的杂质(Fe、Cu、Zn、Sn)被不断排向固液界面,在界面处富集. 当生长进行到尾部时,杂质浓度累积达到较高水平,形成成分过冷,导致枝晶生长和共晶组织形成. 高转速下边界层厚度减小,杂质向熔体扩散增强,富集程度减弱,与理论计算中

K_{eff}随转速的升高而下降的规律一致.

图 7 为拉速 30 mm/h、不同转速下晶体尾端的 SEM 对比图像. 通过对图像比例尺的测量,当转速为 5 r/min 时,边缘富集区起始位置距中心轴线约 4.80 mm,宽度约 200 μm;当转速提高至 10 r/min 时,起始位置外移至约 4.90 mm,宽度减至约 100 μm,富集程度也明显降低. 这一现象直接证实了转速对溶质边界层厚度的调控作用:转速越高,边界层越薄,杂质越易扩散至熔体深处,偏聚减弱.



(a)30 mm/h 拉速,1 r/min 转速样品;(b)3 r/min 样品;(c)5 r/min 样品;(d)7 r/min 样品;(e)10 r/min 样品

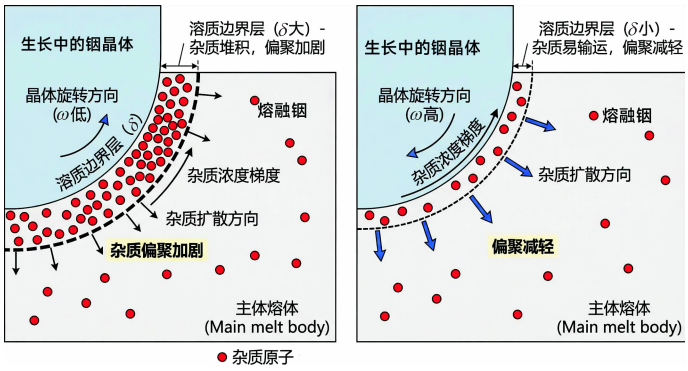
图 7 不同转速样品边缘杂质富集区 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of impurity enrichment zones at the edges of samples at different rotational speeds

为直观解释上述现象,图 8 给出了不同转速下固液界面附近溶质边界层的演变机理示意图. 低转速时(图 8(a)),边界层厚度较大(δ 大),杂质原子在界面处累积形成高浓度区,扩散受阻,导致偏聚加剧;高转速时(图 8(b)),强迫对流增强,边界层厚度显著减小(δ 小),杂质原子扩散距离缩短,易被输运至熔体主体,偏聚程度减轻. 该机理图与 SEM 观察到的富集区宽度变化(从 200 μm 减至 100 μm)及起始位置外移现象高度吻合,从流体动力学角度证实了转速对边界层厚度及杂质偏聚行为的关键调控作用.

3.4 理论模型与实验结果的对比分析

将理论预测的 K_{eff}与实验测得的 K_{eff}进行对比,如图 9 所示. 对于 Fe、Cu、Zn,实验值略高于理论值,但随拉速的变化趋势一致;对于 Sn,实验值与理论值吻合较好,且在拉速范围内变化平缓.



(a)低转速 (b)高转速

图 8 转速对杂质偏聚影响的机理图

Fig. 8 Mechanism diagram of the influence of rotational speed on the segregation of impurities

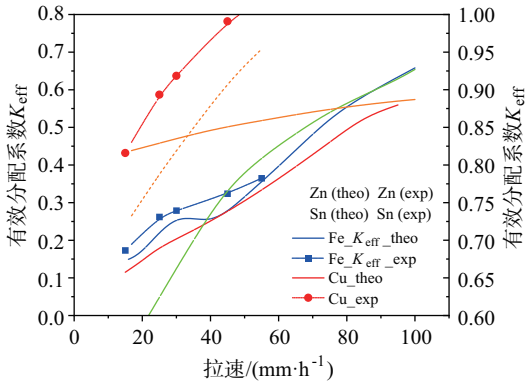


图 9 理论预测与实验测定的 K_{eff}对比

Fig. 9 Comparison of theoretical prediction and experimentally determined K_{eff}

造成 Fe、Cu、Zn 实验值偏高的可能原因包括:实际固液界面非理想平界面,存在微观凸起,局部生长速率高于平均拉速;熔体中存在自然对流(瑞利数 $Ra \approx 1.5 \times 10^7$),影响边界层厚度的稳态分布;多种杂质共存时的相互作用(竞争分凝、协同扩散)未被模型考虑;杂质浓度极低(μg/g 级),检测误差对 K_{eff} 计算有一定影响.

Sn 在铟中的特殊迁移行为可归因于其物理化学性质:Sn 与 In 的原子半径(Sn 0.141 nm,In 0.167 nm)和电负性(Sn 1.96,In 1.78)相近,固溶时晶格畸变较小,故平衡分配系数 $K_0 = 0.80$ 接近 1. 根据 In – Sn 二元相图,Sn 在 In 中的最大固溶度约为 0.5%,而本实验中 Sn 含量仅 0.6 ~ 0.86 μg/g,远低于固溶度极限,因此 Sn 主要以固溶原子形式存在,未形成第二相. 由 B – P – S 模型预测,当 $K_0 \to 1$ 时,$K_{eff} \approx 1$,对边界层厚度 δ 和拉速 v 的变化不敏感,这与实验观察到的 Sn 含量随转速和拉速变化幅度很小(< 30%)一致. 因此,旋转提拉法对 Sn 的去除能力有限,需结合真空蒸馏或区域熔炼等辅助手段.

尽管存在定量偏差,实验与理论在趋势上的一致性表明,B – P – S 模型可作为旋转提拉法提纯铟工艺优化的有效工具[24].

3.5 提纯后铟的纯度评估

以典型工艺(拉速 15 mm/h、转速 5 r/min)制备的晶体为例,GD – MS 测得主要杂质含量为:Fe 0.039 5 μg/g、Cu < 0.001 μg/g、Zn < 0.001 μg/g、Sn 0.606 3 μg/g、Cd 0.012 0 μg/g、Tl 0.008 0 μg/g、Si 0.015 0 μg/g. 其余必检杂质元素中:Pb、Mg、Al、As、Ag、Ni 均低于检出限(< 0.001 0 μg/g),S 低于检出限(< 0.010 0 μg/g),杂质总含量约为 0.68 μg/g. 对照《高纯铟》(YS/T 264—2024)[25]:In – 05(99.999%)要求总杂质≤10 μg/g,Sn 单项≤1 μg/g;In – 06(99.999 9%)要求总杂质≤1 μg/g,Sn 单项≤0.3 μg/g. 本工艺制备的铟总杂质含量(0.68 μg/g)低于 1 μg/g,但 Sn 含量(0.606 3 μg/g)超过了 In – 06 对 Sn 的限值(0.3 μg/g),故产品纯度可稳定达到 5N 级(In – 05),但未达到 6N 级. 若需制备 6N 级高纯铟,需进一步采用真空蒸馏或区域熔炼等方法深度去除 Sn.

4 结 论

基于以上理论计算与实验结果,得出以下主要结论:

1)转速由 1 r/min 增至 10 r/min 时,低分配系数杂质(Fe、Cu)的 K_{eff} 降幅超 60%,而高分配系数杂质(Sn)仅降 7.1%,表明提高转速可有效抑制低 K_0 杂质的偏析.

2)拉速由 15 mm/h 增至 100 mm/h 时,各杂质 K_{eff} 均增大;低拉速(≤30 mm/h)有利于保持 $K_{eff} \approx K_0$,实现高效提纯.

3)GD – MS 分析结果显示,拉速升高使 Fe、Cu、Zn 含量分别增加 11 倍、68 倍、34 倍,Sn 含量下降 29.5%,变化趋势与 B – P – S 模型预测一致.

4)SEM – EDS 分析观察到晶体尾部边缘存在 100 ~ 300 μm 宽的杂质富集区,中心区域纯度 > 99.99%;转速提高一倍使富集区宽度减小约 50%,直接验证了转速对溶质边界层的调控作用.

5)工艺优化建议:对 Fe、Cu 等低 K_0 杂质,宜采用低拉速(≤30 mm/h)与高转速(≥10 r/min);对 Sn 等 $K_0 \approx 1$ 的杂质,需辅以区域熔炼或真空蒸馏等进一步提纯.

参考文献:

[1] 王树楷. 铟冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.

[2] 周艳晶. 中国铟资源动态物质流研究[D]. 北京:中国地质大学,2021.
ZHOU Y J. Dynamic material flow analysis of indium in China[D]. Beijing:China University of Geosciences,2021.

[3] 李明旭. 高纯铟垂直区熔过程物理场数值模拟及实验研究[D]. 上海:上海大学,2021.
LI M X. Numerical simulation on physical fields and experimental analysis for high – purity indium during vertical zone refining [D]. Shanghai:Shanghai University,2021.

[4] 陈罗娜. 氧化精炼 – 区域熔炼联合法提纯铟的研究[D]. 桂林:桂林理工大学,2020.
CHEN L N. A research of purification of indium by oxidation refining – zone refining joint method[D]. Guilin:Guilin University of Technology,2020.

[5] 陈丽诗,伍美珍,雷云,等. 电解精炼制备高纯铟的电化学行为研究[J]. 矿产综合利用,2020,41(3):174 – 179.

CHEN L S,WU M Z,LEI Y,et al. Study on electrochemical behavior of high purity indium by electrolytic refining[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2020,41(3):174 – 179.

[6] 卢兴伟,彭巨擘,伍美珍,等. 电解精炼法制备高纯铟[J]. 矿冶,2018,27(6):54 – 57.
LU X W,PENG J B,WU M Z,et al. Preparation of high purity indium by electrolytic refining method[J]. Mining and Metallurgy,2018,27(6):54 – 57.

[7] 伍祥武,黄小珂,李玮隆. 超高纯铟的实验研究[J]. 江西有色金属,2010,24(S1):109 – 111.
WU X W,HUANG X K,LI W L. Experimental study of ultra – high pure indium[J]. Jiangxi Nonferrous Metals,2010,24(S1):109 – 111.

[8] 周智华,莫红兵,曾冬铭. 电解精炼 – 区域熔炼法制备高纯铟的研究[J]. 稀有金属,2004,28(4):807 – 810.
ZHOU Z H,MO H B,ZENG D M. Preparation of high – purity indium by electrolytic refining and zone melting[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2004,28(4):807 – 810.

[9] CAO X,WANG X A,CHEN L N,et al. Research status of high – purity metals prepared by zone refining[J]. Materials,2021,14(8):2064.

[10] 田庆华,胡智向,何志强,等. 真空蒸馏 – 区域熔炼联合法制备7N高纯铟[J]. 稀有金属材料与工程,2025,54(8):1947 – 1955.
TIAN Q H,HU Z X,HE Z Q,et al. Preparation of 7N high – purity indium by vacuum distillation – zone refining combination[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2025,54(8):1947 – 1955.

[11] 高远,朱世明. 超纯铟的制备[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(7):61 – 64.
GAO Y,ZHU S M. Preparation of Ultra pure indium[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2013(7):61 – 64.

[12] CHEN L L,WANG Y N,KONG L X,et al. A clean and short process for the preparation of refined indium and investigation of migration distribution pattern of impurities thallium and tin via vacuum distillation[J]. Journal of Materials Research and Technology,2024,28:1382 – 1392.

[13] XU S,WANG G,FAN J L,et al. Preparation of high purity indium by chemical purification:Focus on removal of Cd,Pb,Sn and removal mechanism[J]. Hydrometallurgy,2021,200:105551.

[14] BU P L,LUO Q J,ZHA G Z,et al. A two – step process dominated by rotary crystallization for 6 N high – purity selenium:Impurity separation behavior and process optimization[J]. Separation and Purification Technology,2026,393:137221.

[15] BURTON J A,PRIM R C,SLICHTER W P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. part I. Theoretical[J]. The Journal of Chemical Physics,1953,21(11):1987 – 1991.

[16] OSTROGORSKY A G. Effective convection coefficient for porous interface and solute segregation[J]. Journal of Crystal Growth,2012,348(1):97 – 105.

[17] WANG Y X,YU C,ZHANG D W,et al. Exploration of impurity migration behavior in the process of lanthanum purification by Czochralski method[J]. Separation and Purification Technology,2023,306:122638.

[18] GAO M M,GAO A,LI Y,et al. Qualitative characterization of solute boundary layer in industrial Czochralski growth of silicon[J]. Silicon,2020,12(2):317 – 325.

[19] DUAN M P,ZHAO J Y,XU B Q,et al. Impurity distribution in preparation of high – purity aluminum by vacuum zone melting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2023,33(9):2843 – 2852.

[20] YANG H B,LU W L,GUO X Y,et al. Mechanism of impurities migration in metal Y purification via hydrogen plasma zone melting[J]. Vacuum,2025,241:114683.

[21] FANG J L,KONG L X,YANG B. Study on the behavior of impurities in the process of refining indium by zone melting[J]. Journal of Materials Research and Technology,2025,36:7545 – 7556.

[22] LIU H W,XU B Q,DUAN M P,et al. The behavior of Si and Fe impurities in the process of rotary crystallization for enhancing aluminum purification[J]. Separation and Purification Technology,2025,375:133640.

[23] SE LEE H,YEOL YANG J,JO JUNG B,et al. The manufacturing technology of grade 6 N high – purity indium metal for compound semiconductor[J]. Materials Today:Proceedings,2021,42:304 – 311.

[24] 陈丽诗,伍美珍,卢兴伟,等. 真空蒸馏 – 籽晶定向凝固工艺制备半导体用高纯铟[J]. 矿冶工程,2022,42(1):99 – 102 + 107.
CHEN L S,WU M Z,LU X W,et al. Preparation of high purity indium for semiconductor by vacuum distillation and seeded directional solidification process[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2022,42(1):99 – 102 + 107.

[25] 工业信息化部. 高纯铟:YS/T 264—2024[S].

(编 辑:陈 菊)